

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-109614

(43)Date of publication of application : 11.04.2003

(51)Int.Cl.

H01M 4/92

H01M 4/88

H01M 4/90

H01M 8/10

(21)Application number : 2001-297225

(71)Applicant : NIPPON STEEL CORP

(22)Date of filing : 27.09.2001

(72)Inventor : IIJIMA TAKASHI
TADOKORO KENICHIRO**(54) CATALYST FOR HIGH MOLECULAR SOLID ELECTROLYTE FUEL CELL OXYGEN POLE AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a catalyst for an inexpensive high molecular solid electrolyte fuel cell oxygen pole and a method of manufacturing the same, capable of exercising the catalyst characteristic similar to a conventional catalyst using a large amount of platinum.

SOLUTION: In this catalyst for high molecular solid electrolyte-type fuel cell oxygen pole and the method of manufacturing the same, the catalyst is composed of carbon material holding a large ring compound complex of transition metal and noble metal, and a BET specific surface area of the carbon material is 500 m²/g or more.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

15.09.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The catalyst for solid polymer electrolyte mold fuel cell oxygen poles characterized by being the catalyst which consists of a carbon material which supported the macrocyclic-compound complex and noble metals of transition metals, and the BET specific surface area of said carbon material being more than 500m²/g.

[Claim 2] The catalyst for solid polymer electrolyte mold fuel cell oxygen poles according to claim 1 characterized by said carbon material filling SBET-SCTAB \geq 100m²/g.

[Claim 3] The catalyst for solid polymer electrolyte mold fuel cell oxygen poles according to claim 1 whose cyclic structure of said macrocyclic compound is N4-chelate structure.

[Claim 4] The catalyst for solid polymer electrolyte mold fuel cell oxygen poles according to claim 1 to which said transition metals are characterized by being Co and/or Fe.

[Claim 5] The catalyst for solid polymer electrolyte mold fuel cell oxygen poles according to claim 1 characterized by the noble metals contained in said catalyst being below 5 mass %.

[Claim 6] The catalyst for solid polymer electrolyte mold fuel cell oxygen poles according to claim 1 characterized by the transition metals contained in said catalyst being below 2 mass %.

[Claim 7] The manufacture approach of the catalyst for solid polymer electrolyte mold fuel cell oxygen poles characterized by heat-treating at the temperature of 700 degrees C - 1100 degrees C after a BET specific surface area makes the front face of the carbon powder more than 500m²/g support a transition-metals content macrocyclic compound and noble metals.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Field of the Invention] Especially this invention relates to high performance and the cheap catalyst for solid polymer electrolyte mold fuel cell oxygen poles about the catalyst for solid polymer electrolyte mold fuel cell oxygen poles.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since a solid polymer electrolyte mold fuel cell can take out high current density and a compact cell can be designed possible [low-temperature actuation], the application as fixed dispersed-type power sources, such as migration mold power sources, such as a power source for electric vehicles and a power source for pocket electronic equipment, or a home power source, is expected, and examination towards utilization is advanced energetically.

[0003] In order to present practical use with a solid polymer electrolyte mold fuel cell, the catalyst for promoting a reaction is indispensable and platinum or a platinum alloy is mainly examined for the hydrogen pole and the oxygen pole as a catalyst (for example, the New Energy and Industrial Technology Development Organization sponsored research result report in the Heisei 12 fiscal year "development of a polymer electrolyte fuel cell low cost electrode"). However, if especially the overvoltage in an oxygen pole is large and tends to take out the current of an about two 1 A/cm practical use region to theoretical output voltage 1.23V of a single cel, the overvoltage of an oxygen pole will reach more than 0.3V in the usual amount of catalyst support (it is 0.1 - 0.5 mg/cm² at an oxygen pole side) (for example, the New Energy and Industrial Technology Development Organization sponsored research result report in the Heisei 10 fiscal year "research on the ion exchange membrane for high endurance cell utilization"). Although it is possible to make [many] the amount of support of the platinum or the platinum alloy used for a catalyst as a cure which reduces an overvoltage, the reduction effectiveness of the overvoltage by the increment in the amount of catalysts is small, and a technical problem called the cost rise accompanying another side and the increase of a catalyst becomes still larger, and it has been cost and the technical problem that coexistence of catalyst performance is still big.

[0004] It is anxious for the new catalyst which substitutes for platinum which reduces an overvoltage in cost and a list as mentioned above, and energetic research is developed. Also in it, the complex of the macrocyclic compound which contains metals, such as a porphyrin (PP), a phthalocyanine (Pc), and tetraaza annulene (TAA), for many years is examined as a catalyst which has oxygen reduction ability (H.Jahnke, M.Schonborn, G.Zimmermann, Topics in Current Chemistry, Vol.61, and p133-181 (1976)). It is the fundamental way of thinking for the macrocyclic-compound complex of these metals to be known as a mediator of oxygen in the living body, namely, to apply to the reduction reaction of an electrochemical oxygen molecule taking advantage of the adsorption capacity to an oxygen molecule (the Yuasa truth, Japan Oil Chemists' Society, Vol.49, p315-323, (2000)). Although examination which aimed at the practical use as a catalyst for oxygen poles of a phosphoric acid fuel cell was made, technical problems, like degradation of the catalyst by the phosphoric acid and catalytic activity are low as compared with platinum remained, and the application to a phosphoric acid fuel cell was in transit at the beginning of research. On the other hand, it is in the situation that in the case of a solid polymer electrolyte mold fuel cell new energetic research is progressing in recent years since that degradation of the catalyst under an acid environment is avoidable is thought.

[0005] In order to apply to the electrode of practical use by making the metal complex of these macrocyclic compounds into a catalyst, the immobilization to the electronic conductor of a catalyst is indispensable. Therefore, a carbon carrier is used. Specifically, carbon black with big surface area is used highly

[electronic conduction nature]. With the combination of this carbon carrier and a metaled macrocyclic-compound complex, the continuous duty as an electrode catalyst becomes possible.

[0006] The technical problem as an oxygen reduction catalyst of the metal complex of the macrocyclic compound supported on these carbon carriers is two points that an overvoltage's being larger than a platinum catalyst and a reduction product are the mixture of not only water (it is called 4 electronic resultant) but a hydrogen peroxide (it is called 2 electronic resultant). As a cure to an overvoltage, heat treatment in a non-oxidizing atmosphere is proposed (J.A.R.van Veen et al., J.Chem.Soc., Faraday Trans.1, Vol.77, and p2827 (1981)). However, the overvoltage with which it has been improved after heat treatment is more than 0.1V as compared with platinum, and a technical problem still remains in practical use.

[0007] Moreover, dimerization (J.P.Collman et al., Journal of American Chemical Society, Vol.102, and p6027) of a dinuclear complex (JP,11-253811,A and F.C.Anson et al., Journal of American Chemical Society, Vol.113, and p9564 (1991)) and a porphyrin complex etc. is proposed as improvement in the yield of 4 electronic resultant (1980). However, technical problems, like an overvoltage is large remain as compared with that industrial application, such as yield in composition, is difficult, that it is cost high, platinum, or a platinum alloy.

[0008] On the other hand, development of the catalyst which aimed at reduction, i.e., cost reduction, is considered in the amount of the platinum used by atomization of platinum, or improvement in the utilization factor of a platinum catalyst (for example, the New Energy and Industrial Technology Development Organization sponsored research result report in the Heisei 12 fiscal year "development of a polymer electrolyte fuel cell low cost electrode"). However, it is accompanied also by lowering of the output characteristics accompanying the amount-used reduction of platinum, and a technical problem remains practical.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention aims at offer of the cheap catalyst for solid polymer electrolyte mold fuel cell oxygen poles which demonstrates a catalyst property equivalent to the conventional catalyst which uses platinum so much, and its manufacture approach.

[0010]

[Means for Solving the Problem] In order to solve an above-mentioned technical problem, wholeheartedly, as a result of examination, this invention persons succeed in solving a technical problem with the following means, and result in this invention. Namely, (1) Catalyst for solid polymer electrolyte mold fuel cell oxygen poles characterized by being the catalyst which consists of a carbon material which supported the macrocyclic-compound complex and noble metals of transition metals, and the BET specific surface area of said carbon material being more than 500m²/g.

(2) The catalyst for solid polymer electrolyte mold fuel cell oxygen poles given in (1) characterized by said carbon material filling SBET-SCTAB \geq 100m²/g.

(3) The catalyst for solid polymer electrolyte mold fuel cell oxygen poles given in (1) the given cyclic structure of said macrocyclic compound is N₄-chelate structure.

(4) The catalyst for solid polymer electrolyte mold fuel cell oxygen poles given in a claim (1) characterized by said transition metals being Co and/or Fe.

(5) The catalyst for solid polymer electrolyte mold fuel cell oxygen poles given in (1) characterized by the noble metals contained in said catalyst being below 5 mass %.

(6) The catalyst for solid polymer electrolyte mold fuel cell oxygen poles given in (1) characterized by the transition metals contained in said catalyst being below 2 mass %.

(7) The manufacture approach of the catalyst for solid polymer electrolyte mold fuel cell oxygen poles characterized by heat-treating at the temperature of 700 degrees C - 1100 degrees C after a BET specific surface area makes the front face of the carbon powder more than 500m²/g support a transition-metals content macrocyclic compound and noble metals.

[0011]

[Embodiment of the Invention] The content of this invention is explained concretely below.

[0012] The intrinsically important thing in this invention is two points of making the macrocyclic-compound complex and noble metals of (i) transition metals live together, and making a catalysis discover, and using [for the support which makes the catalyst of (ii) above-mentioned support]-carbon material with large specific surface area **.

[0013] It is constituted by nine or more atoms with a macrocyclic compound here. Three or more coordinate-linkage (ligating) atoms It is the ring compound which it has (Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds, G.A.Melson, Plenum press, New York & London, (1979)). The concrete structure

Phthalocyanines, porphyrins, and aza-porphyrins Tetraaza annulenes, N4-chelate structure like the Schiff (Schiff) base, N, N (macrocyclic compounds, such as O4-chelate structures, such as a compound guided from N2S2-chelate structures, such as a compound guided from N2O2-chelate structures, such as - ethylene screw (SARISHIRIDINIMINA), and an orthochromatic aminophenol, and a SARISHIRU aldehyde, are pointed out.) Although each of these macrocyclic compounds is applicable to this invention, its compound which has the complex-forming properties of 4 or more coordination to a metal is desirable preferably. It is for the chemical stability as a complex to increase, namely, for a catalyst life to improve, so that there is much coordination number.

[0014] The need for the metals located at the core of a macrocyclic compound being transition metals is in the electronic structure. That is, an adsorbed state with the macrocyclic-compound complex consisting mainly of an oxygen molecule and a transition-metals atom is stabilized from the binding orbital of an oxygen molecule by the charge transfer (donation) to the s orbit of the empty of the metal atom of an adsorption site, and the charge transfer (backdonation) from d orbit of a transition-metals atom to the antibonding orbital of an oxygen molecule (Hisayoshi Kobayashi, the Yamaguchi **, front face, Vol.23, p311 (1985)), consequently high oxygen reduction activity is shown. That is, the transition metals which have an empty orbit in d electron orbit satisfy the requirement of oxygen reduction activity fundamentally.

[0015] The compound catalyst of coexistence with the macrocyclic compound of transition metals and noble metals in this invention is based on the experiment data that catalytic activity [the direction of the condition of having lived together] is respectively higher than independent catalytic activity, as the example is shown in the below-mentioned example. although the theoretical interpretation is undecided -- 4 electronic reduction reaction for example, on noble metals -- 2 electronic reactions on the macrocyclic-compound complex of transition metals -- continuing -- a noble-metals top -- further -- since an oxygen reduction reaction is performed by two reduction reaction pass, such as producing 2 electronic reduction reaction, -- each -- the direction at the time of living together is guessed that catalytic activity is promoted rather than the case of being independent.

[0016] Furthermore, it is indispensable conditions that the surface area of the carbon material which is the support of a catalyst is large to improvement in the catalytic activity by coexistence of these two catalysts. Activation of the catalysis through the chemical interaction to the macrocyclic compound of not only the physical effectiveness that the effectiveness of catalyst support makes the field of a mere reaction large but a transition metal complex is guessed. In the catalytic-reaction process of the macrocyclic-compound complex of transition metals, although the reduction reaction of the oxygen molecule which stuck to transition metals is simultaneously accompanied by valence change of transition metals, that which makes the valence change easy (it promotes) is the pi electron of a macrocyclic compound. That is, although the valence of transition metals increases at the time of oxygen reduction, the continuous catalysis cannot be demonstrated, if there is no process in which the valence which increased returns (an electron is supplied to a metal from the macrocyclic compound which encloses a metal) in order to recover catalyst ability. And the pi electron system of the macrocyclic compound which is carrying out the chelate bond to the transition-metals atom bears the electronic transition in that case. And the support of the carbon material which forms a huge pi electron system makes migration of the pi electron of a macrocyclic compound still easier.

[0017] Generally the carbon material with large surface area has high activity. The activity originates in a defect, an edge part, etc. of a carbon mesh plane by the irregularity and micropore which are formed in a carbon material front face. By this invention, magnification of the interaction of the pi electron system of a carbon material and the pi electron system of a macrocyclic compound is aimed at by using a carbon material with big (activity being high) surface area for the support of a macrocyclic compound.

[0018] The index of the magnitude of the surface area corresponding to this catalytic activity found that the specific surface area (BET specific surface area) called for by BET equation assessment of the adsorption isotherm of nitrogen gas was suitable, as a result of inquiring wholeheartedly. The concrete numeric-value range is more than 500m²/g. Under 500m²/g of the irregularity on the front face of carbon guessed that it makes catalytic activity amplify, the defect of the carbon mesh plane by micropore, and the amount of an edge part is inadequate, and the improvement in catalytic activity is not discovered. On the other hand, the micropore which entered the interior of carbon deeply when surface area was enlarged even more than 2000m²/g is formed, since the ratio which the inner surface of the micropore occupies to the whole reaction field becomes high, mass transfer, such as diffusion of oxygen, becomes rate-limiting, catalytic activity has a possibility of deteriorating, and there is that it is not desirable in this invention.

[0019] SBET-SCTAB>=100m²/g expressed the ratio of the surface area by this micropore concretely. SBET expresses a BET specific surface area here, SCTAB is the surface area defined by the amount of

adsorption of CTAB (cetyl trimethylammonium star's picture), and is equivalent to the surface area except the micropore which cannot enter CTAB, and the measuring method follows D3765 law of ASTM (American Society for Testing Materials). The irregularity on the front face of carbon, and the defect of a carbon mesh plane and the amount of an edge part by micropore are considered to be the rule factors of catalytic activity as mentioned above, therefore existence of the amount of the optimal micropore is guessed. $SBET-SCTAB \geq 100m^2/g$ expressed it quantitatively. SBET-SCTAB has few amounts of micropore under at $100m^2/g$, and the magnification effectiveness of catalytic activity is small. On the other hand, since the ratio of the interior area of micropore occupied to the total surface area is too high when SBET-SCTAB exceeds $1000m^2/g$, the mass transfer of the above-mentioned oxygen molecule becomes rate-limiting and catalytic activity has a possibility of deteriorating, there is that it is not desirable in this invention.

[0020] The carbon material used suitable for this invention will not be especially limited, if the above-mentioned surface structure is fulfilled. If it illustrates, the so-called carbon black of conductive grade, a carbon nanotube, a carbon nano fiber, etc. can be mentioned.

[0021] The macrocyclic compound used suitable for this invention has desirable N4-chelate structure. The improvement width of face of the catalytic activity by coexistence with the macrocyclic-compound complex of transition metals and noble metals has so large that the catalytic activity of a macrocyclic-compound complex is high depending on the height of the independent catalytic activity of the macrocyclic-compound complex of the transition metals applied the magnification effectiveness of the catalytic activity by coexistence with noble metals. And as compared with the chelate structure of others [structure / N4-chelate], catalytic activity was high and it turned out that it can be used suitable for this invention. Also in N4-chelate structure, the derivative of porphyrins, such as a tetra-phenyl porphyrin and a tetramethoxy phenyl porphyrin, a phthalocyanine derivative, and tetraaza annulenes are especially desirable from the height of catalytic activity.

[0022] Moreover, catalytic activity changes also with the classes of transition-metals element. As a result of this invention person's inquiring wholeheartedly, it is not dependent on the class of macrocyclic compound, and Co and/or Fe show high activity, and it can use it suitable for this invention.

[0023] The noble metals used for this invention point out a ruthenium, a rhodium, palladium, an osmium, iridium, platinum, and the alloy that makes these a principal component. Application of the alloy which makes a principal component a ruthenium, a rhodium, palladium, an osmium, iridium, platinum, and these in the height of catalytic activity to this invention is desirable. Application of the alloy which used platinum and platinum as the principal component is still more desirable. Other noble metals have low catalytic activity as compared with platinum, and although the improvement in catalytic activity by coexistence with the macrocyclic-compound complex of transition metals is accepted, the improvement width of face is small.

[0024] Below 5 mass % of the amount of support of the noble metals of this invention is desirable. If it supports exceeding 5 mass %, a noble-metals independent catalysis will become strong relatively, and the increment width of face of the catalytic activity by coexistence with the macrocyclic-compound complex of transition metals will become small. Furthermore, when the viewpoint of the cost of a catalyst is also taken into consideration, below 4 mass % of the amount of support of noble metals is much more desirable. Moreover, in order to discover the function as a catalyst, more than 0.1 mass % is desirable still more desirable, and the amount of support of noble metals is more than 0.5 mass %.

[0025] As an amount of support of transition metals, below 2 mass % is desirable still more desirable, and the amount of support of the macrocyclic-compound complex of transition metals is below 1 mass %. If it supports exceeding 2 mass %, the catalysis of the macrocyclic-compound complex of transition metals will become strong relatively, and the increment width of face of the catalytic activity by coexistence with noble metals will become small. Moreover, in order to discover the function as a catalyst, more than 0.01 mass % is desirable still more desirable, and the amount of support of transition metals is more than 0.05 mass %.

[0026] The essence of the catalytic activity of the catalyst specified in this invention is imagined to be the interaction which led the pi electron of the front face of a carbon material, and the macrocyclic-compound complex of transition metals. then, the thing heat-treated at the temperature of 700 degrees C - 1100 degrees C in a non-oxidizing atmosphere after making the front face of carbon powder support the macrocyclic-compound complex and noble metals of transition metals as a result of aiming at strengthening this pi electron interaction more and considering the adjustment approach of a catalyst wholeheartedly -- high -- it found out that an activity catalyst could be prepared. Here, when it processes by the oxidizing atmosphere, the oxidative consumption of a carbon carrier and a macrocyclic compound will occur, and catalytic activity will be disappeared. Moreover, heat treatment at the temperature of less than 700 degrees C is not enough as

the pi electron interaction of a carbon carrier and a macrocyclic compound, and catalytic activity is not discovered by it. On the other hand, since thermal disassembly of a macrocyclic compound is produced, heat treatment at the temperature exceeding 1100 degrees C will disappear catalytic activity.

[0027] The catalyst of this invention can be applied to the usual approach of forming the electrode catalyst bed of a solid polymer electrolyte mold fuel cell, the approach of preparing the slurry of a catalyst and a macromolecule solid electrolyte solution, and applying it to carbon paper, etc., if it illustrates, and there is especially no limit in the formation approach of a catalyst bed.

[0028]

[Example] Below, the catalyst specified by this invention is explained concretely.

[0029] (Carbon material support) Commercial carbon black was used for the carbon material support for catalysts. When corned, the following catalyst preparation was presented with what was beforehand ground with the mortar. The carbon black used for the example and the example of a comparison the KETCHIEN black EC (it abbreviates to the LION make and EC), and KETCHIEN black EC600JD (the LION make --) it abbreviates to EC600JD -- the pudding tex XE2 (the product made from DEGUSAJAPAN --) it abbreviates to XE2 -- the color black FW200 (the product made from DEGUSAJAPAN --) It is EC20PTC made from U.S. ElectroChem (that of which platinum 20 mass % support was done at XC72) at Balkan Peninsula XC72R (it abbreviates to Cabot Corp. and XC72R) abbreviated to FW200, and a list. The BET specific surface area of these carbon black and SBET-SCTAB are collectively shown in a table 1.

[0030] (Catalyst method of preparation) the carbon black used for the water solution which measured chloroplatinic acid 6 hydrate (Wako Pure Chem make), and was diluted in the suitable amount with water so that it might become predetermined mass % as support -- in addition, after stirring enough, distribution was advanced with the ultrasonic generator. The precursor which carried out desiccation solidification of the dispersion liquid by the evaporator was heated at 300 degrees C with the electric furnace (the ratio of hydrogen gas; ten to 50 volume %) which circulated hydrogen / argon mixed gas, and reduction processing of chloroplatinic acid was performed.

[0031] The macrocyclic-compound complex (commercial reagent) of transition metals was measured, and N and N'-dimethyl formamide (special grade chemical grade) or the carbon black (Pt-C) which supported above-mentioned platinum for the pyridine (special grade chemical grade) in the suitable ***** solution was added, it fully stirred, and distribution was further advanced using the ultrasonic generator so that it might become predetermined mass %. After carrying out reflux (argon under a flow) for 8 hours or more, keeping dispersion liquid warm with a 70-degree C oil bath, it poured in stirring to distilled water more than the amount of 5 times of dispersion liquid, and fixation of a up to [Pt-C of a macrocyclic compound] was performed. Then, separation extraction of the catalyst was carried out by filtration under reduced pressure, again, distilled water with a temperature of about 60 degrees C washed, the catalyst was extracted by filtration under reduced pressure, and the vacuum drying was carried out at 100 degrees C.

[0032] In addition, the macrocyclic compound used for the example and the example of a comparison is a phthalocyanine (it abbreviates to Pc), 5, 10 and 15, 20-tetrapod phenyl-21H, and 23H-porphyrin (it abbreviates to TPP), 5, 10 and 15, 20-tetrakis (4-methoxyphenyl)-21H, and 23H-porphyrin (it abbreviates to TMPP). Furthermore, it processed at predetermined temperature among the argon gas ambient atmosphere for 1 hour, and considered as the catalyst for assessment.

[0033] In addition, preparation of the catalyst with which preparation of the catalyst which supported only the macrocyclic-compound complex of transition metals supported only another side and platinum except for the above-mentioned platinum support process only according to the support process of the macrocyclic-compound complex of transition metals prepared the catalyst except for the support process of the macrocyclic-compound complex of transition metals only according to the platinum support process.

[0034] (Appraisal method of catalytic activity)

15mg of catalyst powder and 300mg (EC-NS -05 of U.S. ElectroChem; Nafion 5 mass % solution) of solid polymer electrolyte solutions and ethanol 300mg which pulverized the preparation catalyst of the sample for assessment with the mortar beforehand were put into the sample bottle, it stirred with the stirrer for 15 minutes using the stirring child, and the fully kneaded slurry was prepared.

[0035] On the disk electrode of the preparation rotating ring disk electrode of a trial pole, the above-mentioned slurry was applied and dried and it considered as the trial pole. A disk electrode is a cylinder with a diameter of 6mm manufactured with glassy carbon, and applies a sample to the base. Coverage was adjusted so that it might be set to 0.03mg. Moreover, a ring electrode is a cylinder with a bore [of 7.3mm], and an outer diameter of 9.3mm made from platinum, a disk electrode and a ring electrode are located in this alignment, and the rotating ring disk electrode has structure which insulated the outside of a ring electrode

by Teflon (trademark) resin in the list between the disk electrode and the ring electrode.

[0036] Electrochemical activity assessment of a catalyst was performed using the revolution ring disk assessment equipment (RRDE-1) of the assessment approach Inc. day thickness measurement. Using the solar TRON company SI 1287 two sets, the ring electrode and the disk electrode were independently controlled in electrochemical assessment, and bipolar measurement was carried out to it. It considered as the cel configuration which uses the S C E electrode for a criteria pole, and uses Pt plate for a counter electrode at the electrolytic solution using the 0.1-N sulfuric-acid water solution. The assessment conditions are as follows. Carry out bubbling of the oxygen gas and the sweep of the potential of the disk electrode of the electrode which rotated by 2500rpm is carried out at the rate of 10 mV/sec in the state of the electrolytic solution with which oxygen was saturated from 1.0V (S C E criteria) to -0.2V (S C E criteria). At that time, the potential of a ring electrode was held to 1.1V (S C E criteria), aging of a current which flows to a disk electrode and a ring electrode was measured, and the plot of a disk current and ring current to the potential of a disk electrode was obtained.

[0037] The potential at the time of the current value of the one half of a saturation current value ($E_{1/2}$) was read in the plot of the overvoltage appraisal method above-mentioned disk potential and a disk current. $\Delta E_{1/2} = E_{1/20} - E_{1/2}$ of each catalyst of an example and the example of a comparison were evaluated on the basis of $E_{1/20}$ of EC20PTC (catalyst which made the platinum of 20 mass % support on carbon black) of the catalyst made from U.S. ElectroChem. Namely, $\Delta E_{1/2}$ An overvoltage is so large that it is large, and catalytic activity is low. With an overvoltage equivalent to EC20PTC at $\Delta E_{1/2} = 0$ (mV), if it is minus, it responds to an overvoltage being small and catalytic activity being higher than EC20PTC.

[0038] From the plot to the disk potential of the appraisal method ring current of 4 electronic conversion, and a disk current, the 4 electronic conversion η was calculated based on the bottom type.

[0039] $\eta(\%) = [I_d - (I_r/n)] / [I_d + (I_r/n)]$

Here, I_d expresses a disk current, I_r expresses ring current, and n expresses the rate of prehension of the disk resultant by the ring electrode.

[0040] In the electrode which used the experimental measuring method of the rate of prehension for the example as a result of evaluating according to electrochemistry measuring methods (below), such as the Fujishima Showa, and Gihodo Shuppan (1991), it was $n = 0.36$.

[0041] moreover, disk potential -- responding -- η -- changing (η becoming small, so that it is **** in potential) -- in this assessment, η in case disk potential is 0V (S C E criteria) was adopted so that the difference of η by the catalyst might become clear.

[0042] Overvoltage difference $\Delta E_{1/2}$, and the 4 electronic conversion η were collectively shown as BET surface area, CTAB surface area, and a (b) catalyst presentation as (a) support physical properties. [as opposed to / as opposed to / as a macrocyclic-compound kind, a transition-metals kind and the amount of support, the amount of platinum support and (c) catalyst preparation conditions / a table 1 / EC20PTC as the heat treatment temperature after catalyst support and an index of (d) catalytic activity]

[0043] The effectiveness to the catalytic activity of the surface structure (a BET specific surface area and SBET-SCTAB) of the support specified by this invention from the result of these examples and the example of a comparison is clear. Moreover, it is admitted also about the amount of support of the macrocyclic-compound complex of transition metals, and the amount of support of noble metals (platinum) that a convention of this invention is effective. Furthermore, as preparation of a catalyst, the effectiveness of the heat treatment temperature after catalyst support is accepted clearly, and improvement in clear catalytic activity is accepted by heat treatment in the temperature requirement specified in this invention.

[0044]

[A table 1]

表1

| No. | 担体 | BET表面積 (m ² /g) | BET-SCTAN (m ² /g) | 大環状化 合物 | 遷移金属 種 | 担持量 (遷移 金属質量%) | 白金担持量 (質量%) | 触媒温度 (°C) | ΔE(mV) | η(%) |
|-------|---------|-------------------------------|----------------------------------|------------|-----------|-------------------|----------------|--------------|--------|------|
| 実施例1 | EC | 796 | 387 | Fe | Rn | 1.00% | 3% | 900°C | 85 | 93 |
| 実施例2 | EC | 796 | 387 | Fe | Fe | 1.00% | 3% | 900°C | 53 | 96 |
| 実施例3 | EC | 796 | 387 | Fe | Co | 1.00% | 3% | 800°C | 56 | 98 |
| 実施例4 | EC | 796 | 387 | Fe | Ni | 1.00% | 3% | 900°C | 78 | 94 |
| 実施例5 | EC | 796 | 387 | Fe | Cu | 1.00% | 3% | 900°C | 86 | 95 |
| 比較例1 | XC72R | 227 | 88 | 担持なし | | | 20% | なし | 0(基準) | 98 |
| 比較例2 | EC | 796 | 387 | Fe | Fe | 1.00% | なし | 300°C | 223 | 65 |
| 比較例3 | EC | 796 | 387 | Fe | Fe | 1.00% | なし | 500°C | 188 | 82 |
| 比較例4 | EC | 796 | 387 | Fe | Fe | 1.00% | なし | 700°C | 159 | 78 |
| 比較例5 | EC | 796 | 387 | Fe | Fe | 1.00% | なし | 900°C | 193 | 62 |
| 比較例6 | EC | 796 | 387 | 担持なし | | | 3% | なし | 231 | 87 |
| 比較例7 | EC | 796 | 387 | 担持なし | | | 5% | なし | 195 | 98 |
| 実施例6 | XE2 | 950 | 302 | TPP | Rn | 0.60% | 3% | 850°C | 78 | 98 |
| 実施例7 | XE2 | 950 | 302 | TPP | Fe | 0.60% | 3% | 850°C | 48 | 97 |
| 実施例8 | XE2 | 950 | 302 | TPP | Co | 0.60% | 3% | 850°C | 28 | 98 |
| 実施例9 | XE2 | 950 | 302 | TPP | Ni | 0.60% | 3% | 850°C | 72 | 93 |
| 実施例10 | XE2 | 950 | 302 | TPP | Cu | 0.60% | 3% | 850°C | 69 | 94 |
| 比較例8 | XE2 | 950 | 302 | TPP | Rn | 1.00% | なし | 500°C | 196 | 37 |
| 比較例9 | XE2 | 950 | 302 | TPP | Fe | 1.00% | なし | 500°C | 188 | 61 |
| 比較例10 | XE2 | 950 | 302 | TPP | Co | 1.00% | なし | 500°C | 159 | 74 |
| 比較例11 | XE2 | 950 | 302 | TPP | Ni | 1.00% | なし | 500°C | 235 | 56 |
| 比較例12 | XE2 | 950 | 302 | TPP | Cu | 1.00% | なし | 500°C | 298 | 43 |
| 比較例13 | XE2 | 950 | 302 | 担持なし | | | 3% | なし | 205 | 96 |
| 比較例14 | XE2 | 950 | 302 | 担持なし | | | 5% | なし | 183 | 97 |
| 実施例11 | EC600JD | 1370 | 435 | THPP | Co | 0.60% | 2% | 700°C | 60 | 92 |
| 実施例12 | EC600JD | 1370 | 435 | THPP | Co | 0.60% | 2% | 800°C | 22 | 98 |
| 実施例13 | EC600JD | 1370 | 435 | THPP | Co | 0.60% | 2% | 950°C | 23 | 98 |
| 実施例14 | EC600JD | 1370 | 435 | THPP | Co | 0.60% | 2% | 1100°C | 35 | 96 |
| 比較例15 | EC600JD | 1370 | 435 | THPP | Co | 0.60% | なし | 500°C | 127 | 87 |
| 比較例16 | EC600JD | 1370 | 435 | 担持なし | | | 2% | なし | 329 | 97 |
| 比較例17 | XC72R | 227 | 88 | TPP | Co | 0.60% | 3% | 900°C | 166 | 53 |
| 比較例18 | XC72R | 227 | 88 | TPP | Co | 0.60% | なし | 500°C | 315 | 40 |
| 比較例19 | XC72R | 227 | 88 | 担持なし | | | 3% | なし | 233 | 97 |
| 比較例20 | FW200 | 460 | 113 | TPP | Co | 0.60% | 3% | 800°C | 145 | 61 |
| 比較例21 | FW200 | 460 | 113 | TPP | Co | 0.60% | なし | 500°C | 284 | 55 |
| 比較例22 | FW200 | 460 | 113 | 担持なし | | | 3% | なし | 302 | 97 |

[0045]

[Effect of the Invention] As mentioned above, the catalyst which carried out compound support the macrocyclic-compound complex and noble metals of the transition metals specified by this invention to the carbon material which has the specific surface area more than 500m²/g As contrasted with the catalyst of platinum 20 mass % support used for the actual condition standard target, although the amount of noble-metals support is about 1/7, it has discovered almost equivalent catalytic activity in an overvoltage and 4 electronic conversion, and it has brought about the cost reduction of a catalyst, and coexistence of catalytic activity.

[Translation done.]

3/9

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-109614

(P2003-109614A)

(43) 公開日 平成15年4月11日 (2003.4.11)

| (51) Int.Cl. | 識別記号 | F I | テマコード* (参考) |
|--------------|------|---------|------------------|
| H 0 1 M | 4/92 | H 0 1 M | 4/92 5 H 0 1 8 |
| | 4/88 | | 4/88 K 5 H 0 2 6 |
| | 4/90 | | 4/90 X |
| | 8/10 | | 8/10 |

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2001-297225 (P2001-297225)

(22) 出願日 平成13年9月27日 (2001.9.27)

(71) 出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(72) 発明者 飯島 孝

千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社技術開発本部内

(72) 発明者 田所 健一郎

千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社技術開発本部内

(74) 代理人 100072349

弁理士 八田 幹雄 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子固体電解質型燃料電池酸素極用触媒及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、白金を多量に使用する従来の触媒と同等の触媒特性を発揮する安価な高分子固体電解質型燃料電池酸素極用触媒及びその製造方法の提供を目的とする。

【解決手段】 遷移金属の大環状化合物錯体と貴金属を担持した炭素材料からなる触媒であって、前記炭素材料のBET比表面積が $500\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることを特徴とする高分子固体電解質型燃料電池酸素極用触媒及びその製造方法である。

| |
|---------------|
| FP05-0240 |
| -00W0-TP |
| 05.10.18 |
| SEARCH REPORT |

【特許請求の範囲】

【請求項1】 遷移金属の大環状化合物錯体と貴金属を担持した炭素材料からなる触媒であって、前記炭素材料のBET比表面積が $500\text{m}^2/\text{g}$ 以上であることを特徴とする高分子固体電解質型燃料電池酸素極用触媒。

【請求項2】 前記炭素材料が、 $\text{SBET} - \text{SCITAB} \geq 100\text{m}^2/\text{g}$ を満たすことを特徴とする請求項1記載の高分子固体電解質型燃料電池酸素極用触媒。

【請求項3】 前記大環状化合物の環状構造がN4-キレート構造である請求項1記載の高分子固体電解質型燃料電池酸素極用触媒。

【請求項4】 前記遷移金属が、Co及び/又はFeであることを特徴とする請求項1記載の高分子固体電解質型燃料電池酸素極用触媒。

【請求項5】 前記触媒に含まれる貴金属が5質量%以下であることを特徴とする請求項1記載の高分子固体電解質型燃料電池酸素極用触媒。

【請求項6】 前記触媒に含まれる遷移金属が2質量%以下であることを特徴とする請求項1記載の高分子固体電解質型燃料電池酸素極用触媒。

【請求項7】 BET比表面積が $500\text{m}^2/\text{g}$ 以上の炭素粉末の表面に遷移金属含有大環状化合物と貴金属とを担持させた後に、 $700^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$ の温度で熱処理することを特徴とする高分子固体電解質型燃料電池酸素極用触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高分子固体電解質型燃料電池酸素極用触媒に関し、特に、高性能且つ安価な高分子固体電解質型燃料電池酸素極用触媒に関するものである。

【0002】

【従来の技術】高分子固体電解質型燃料電池は、高い電流密度が取り出せ、低温作動が可能で、且つコンパクトな電池を設計可能なことから、電気自動車用電源、携帯電子機器用電源などの移動型電源、或いは、家庭用電源など定置分散型電源としての応用が期待され、実用化に向けた検討が精力的に進められている。

【0003】高分子固体電解質型燃料電池を実用に供するためには、反応を促進させるための触媒が必須であり、触媒として、水素極、酸素極ともに、白金、或いは白金合金が主に検討されている（例えば、平成12年度新エネルギー・産業技術総合開発機構委託研究成果報告書「固体高分子型燃料電池低コスト電極の開発」）。しかしながら、特に酸素極での過電圧が大きく、単セルの理論出力電圧1.23Vに対して、 $1\text{A}/\text{cm}^2$ 程度の実用域の電流を取り出そうとすると通常の触媒担持量（酸素極側で $0.1 \sim 0.5\text{mg}/\text{cm}^2$ ）で酸素極の過電圧は0.3V以上に達してしまう（例えば、平成10年度新エネルギー・産業技術総合開発機構委託研究成

果報告書「高耐久性電池実用化のためのイオン交換膜に関する研究」）。過電圧を低減する対策として、触媒に用いる白金或いは白金合金の担持量を多くすることが考えられるが、触媒量の増加による過電圧の低減効果は小さく、他方、触媒増に伴うコストアップという課題がより一層大きくなり、コストと触媒パフォーマンスの両立が依然大きな課題となっている。

【0004】上述のようにコスト、並びに過電圧を低減するような白金を代替する新規触媒が切望され、精力的な研究が展開されている。その中でも、酸素還元能を有する触媒として、古くからポルフィリン（PP）、フタロシアニン（Pc）、テトラアザヌレン（TAA）等の金属を含有する大環状化合物の錯体が検討されている（H. Jahnke, M. Schonborn, G. Zimmermann, Topics in Current Chemistry, Vol. 61, p 133~181 (1976)）。これらの金属の大環状化合物錯体は、生体内の酸素のメディエーターとして知られており、即ち、酸素分子に対する吸着能を活かして電気化学的な酸素分子の還元反応に適用するというのが基本的発想である（湯浅真、日本油化学会誌、Vol. 49, p 315~323, (2000)）。研究当初は、リン酸型燃料電池の酸素極用触媒としての実用を目指した検討がなされていたが、リン酸による触媒の劣化、触媒活性が白金に比較して低い等の課題が残り、リン酸型燃料電池への適用は未達であった。他方、高分子固体電解質型燃料電池の場合には、酸性環境下での触媒の劣化は回避可能と考えられるため、近年、新たな精力的研究が進展している状況である。

【0005】これら大環状化合物の金属錯体を触媒として実用の電極に適用するには、触媒の電子伝導体への固定化が必須である。そのために使用されるのが、炭素担体である。具体的には、電子伝導性が高く、且つ表面積の大きなカーボンブラックが用いられる。この炭素担体と金属の大環状化合物錯体との組み合わせにより、電極触媒としての連続使用が可能となる。

【0006】これら炭素担体上に担持された大環状化合物の金属錯体の酸素還元触媒としての課題は、過電圧が白金触媒よりも大きいこと、還元生成物が水（4電子反応生成物と呼ぶ）だけでなく、過酸化水素（2電子反応生成物と呼ぶ）の混合物であるという2点である。過電圧に対する対策として、非酸化性雰囲気中での熱処理が提案されている（J. A. R. van Veen et al., J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, Vol. 77, p 2827 (1981)）。しかしながら、熱処理後の改善された過電圧は、白金に比較して0.1V以上であり、実用には依然として課題が残る。

【0007】また、4電子反応生成物の収率の向上として、複核錯体（特開平11-253811号公報、F.

C. Anson et al., Journal of American Chemical Society, Vol. 113, p9564 (1991))、ポルフィリン錯体の2量化(J. P. Collman et al., Journal of American Chemical Society, Vol. 102, p6027 (1980))等が提案されている。しかしながら、合成における収率等工業的適用が困難なこと、コスト高であること、白金或いは白金合金に比較して過電圧が大きい等の課題が残る。

【0008】他方、白金の微粒子化、或いは、白金触媒の利用率の向上による白金の使用量を低減、即ち、コスト削減を狙った触媒の開発が検討されている(例えば、平成12年度新エネルギー・産業技術総合開発機構委託研究成果報告書「固体高分子型燃料電池低コスト電極の開発」)。しかしながら、白金の使用量低減に伴う出力特性の低下も伴い、実用的には課題が残る。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、白金を多量に使用する従来の触媒と同等の触媒特性を発揮する安価な高分子固体電解質型燃料電池酸素極用触媒及びその製造方法の提供を目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】上述の課題を解決するため、本発明者らが鋭意検討の結果、以下の手段により課題を解決することに成功し、本発明に至ったものである。即ち、

(1) 遷移金属の大環状化合物錯体と貴金属を担持した炭素材料からなる触媒であって、前記炭素材料のBET比表面積が $500\text{m}^2/\text{g}$ 以上であることを特徴とする高分子固体電解質型燃料電池酸素極用触媒。

(2) 前記炭素材料が、 $\text{SBET} - \text{SCITAB} \geq 100\text{m}^2/\text{g}$ を満たすことを特徴とする(1)記載の高分子固体電解質型燃料電池酸素極用触媒。

(3) 前記大環状化合物の環状構造がN4-キレート構造である(1)記載の高分子固体電解質型燃料電池酸素極用触媒。

(4) 前記遷移金属がCo及び/又はFeであることを特徴とする請求項(1)記載の高分子固体電解質型燃料電池酸素極用触媒。

(5) 前記触媒に含まれる貴金属が5質量%以下であることを特徴とする(1)記載の高分子固体電解質型燃料電池酸素極用触媒。

(6) 前記触媒に含まれる遷移金属が2質量%以下であることを特徴とする(1)記載の高分子固体電解質型燃料電池酸素極用触媒。

(7) BET比表面積が $500\text{m}^2/\text{g}$ 以上の炭素粉末の表面に遷移金属含有大環状化合物と貴金属とを担持させた後に、 $700^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$ の温度で熱処理することを特徴とする高分子固体電解質型燃料電池酸素極用

触媒の製造方法。

【0011】

【発明の実施の形態】以下に本発明の内容を具体的に説明する。

【0012】本発明において本質的に重要なことは、

(i)遷移金属の大環状化合物錯体と貴金属とを共存させて触媒作用を発現させること、(ii)前述の触媒を担持させる担体には比表面積の大きい炭素材料を用いること、の2点である。

10 【0013】ここで、大環状化合物とは、9原子以上により構成され、且つ、3以上の配位結合(ligating)原子を有する環状化合物であり(Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds, G. A. Melson, Plenum press, New York & London, (1979))、その具体的構造は、フタロシアニン類、ポルフィリン類、アザポルフィリン類、テトラアザアンヌレン類、シッフ(Schiff)塩基のようなN4-キレート構造、N, N(一エチレンビス(サリシリデンイミナト)等のN2O2-キレート構造、オルソアミノフェノールより誘導される化合物等のN2S2-キレート構造、サリシルアルデヒドより誘導される化合物等のO4-キレート構造、等の大環状化合物を指すものである。これらの大環状化合物は、何れも本発明に適用可能であるが、好ましくは、金属に対して4配位以上の錯形成能を有する化合物が好ましい。配位数が多いほど、錯体としての化学的安定性が高まり、即ち触媒寿命が向上するためである。

20 【0014】大環状化合物の中心に位置する金属が遷移金属であることの必要性は、その電子構造にある。即ち、酸素分子の結合性軌道から吸着サイトの金属原子の空のs軌道への電荷移動(donation)と、遷移金属原子のd軌道から酸素分子の反結合性軌道への電荷移動(backdonation)により、酸素分子と遷移金属原子を中心にした大環状化合物錯体との吸着状態が安定化され(小林久芳, 山口克, 表面, Vol. 23, p311 (1985))、その結果、高い酸素還元活性を示す。つまり、d電子軌道に空の軌道がある遷移金属が、基本的に酸素還元活性の必要条件を満たすものである。

40 【0015】本発明における遷移金属の大環状化合物と貴金属との共存という複合触媒は、後述の実施例にその具体例を示すように、各々単独の触媒活性よりも、共存した状態の方が触媒活性が高いという実験事実に基づくものである。その理論的な解釈は未確定であるが、例えば、貴金属上での4電子還元反応と共に、遷移金属の大環状化合物錯体上での2電子反応に引き続き、貴金属上で更に2電子還元反応を生じる等の、2つの還元反応パスにより酸素還元反応が行われるために、各々単独の場合よりも、共存した場合の方が触媒活性が促進されると

推察される。

【0016】更に、この二つの触媒の共存による触媒活性の向上には、触媒の担体である炭素材料の表面積が大きいことが必須の条件である。触媒担体の効果は、単なる反応の場を広くするという物理的効果だけでなく、遷移金属錯体の大環状化合物に対する化学的な相互作用を通じた触媒作用の活性化が推察される。遷移金属の大環状化合物錯体の触媒反応プロセスにおいて、遷移金属に吸着した酸素分子の還元反応は、同時に遷移金属の価数変化を伴うが、その価数変化を容易にする（促進する）のが、大環状化合物の π 電子である。即ち、酸素還元時に遷移金属の価数は増加するが、触媒能を回復するには、増加した価数が元に戻る（金属を取り囲む大環状化合物から電子を金属に供給する）過程がなければ、連続した触媒作用を発揮することは出来ない。そして、その際の電子移動を担うのが、遷移金属原子に対してキレート結合している大環状化合物の π 電子系である。そして、大環状化合物の π 電子の移動を更に容易にするのが、巨大な π 電子系を形成する炭素材料の担体である。

【0017】表面積の大きい炭素材料は一般に活性が高い。その活性は、炭素材料表面に形成される凹凸、微細孔による炭素網面の欠陥やエッジ部分等に起因するものである。本発明では、表面積の大きな（活性の高い）炭素材料を大環状化合物の担体に用いることで、炭素材料の π 電子系と大環状化合物の π 電子系との相互作用の増幅を図ったものである。

【0018】この触媒活性に対応する表面積の大きさの指標には、鋭意検討した結果、窒素ガスの吸着等温線のBET式評価により求められる比表面積（BET比表面積）が適当であることが分かった。その具体的数値範囲は、 $500\text{m}^2/\text{g}$ 以上である。 $500\text{m}^2/\text{g}$ 未満では、触媒活性を増幅させると推察される炭素表面の凹凸、微細孔による炭素網面の欠陥、エッジ部分の量が不十分であり、触媒活性の向上は発現しない。他方、 $2000\text{m}^2/\text{g}$ 以上にまで表面積を大きくすると、炭素内部に深く入り込んだ微細孔が形成され、その微細孔の内部表面が反応場全体に占める比率が高くなるため、酸素の拡散等の物質移動が律速となり、触媒活性は劣化してしまう恐れがあり、本発明には好ましくないことがある。

【0019】この微細孔による表面積の比率を具体的に表したのが、 $S_{\text{BET}} - S_{\text{CTAB}} \geq 100\text{m}^2/\text{g}$ である。ここに、 S_{BET} はBET比表面積を表し、 S_{CTAB} はCTAB（セチルトリメチルアンモニウムブロマイド）の吸着量により定義される表面積で、CTABが入り込めない微細孔を除いた表面積に相当し、その測定法はASTM（米国材料試験協会）のD3765法に従う。前述のように炭素表面の凹凸、微細孔による炭素網面の欠陥やエッジ部分の量が触媒活性の支配要因と考えられ、従って最適な微細孔の量の存在が推察される。それを定量的に

表現したのが、 $S_{\text{BET}} - S_{\text{CTAB}} \geq 100\text{m}^2/\text{g}$ である。 $S_{\text{BET}} - S_{\text{CTAB}}$ が $100\text{m}^2/\text{g}$ 未満では、微細孔の量が少なく、触媒活性の増幅効果が小さい。他方、 $S_{\text{BET}} - S_{\text{CTAB}}$ が $1000\text{m}^2/\text{g}$ を越える場合には、全表面積に占める微細孔内部面積の比率が高すぎるために、前述の酸素分子の物質移動が律速となり、触媒活性は劣化する恐れがあるので、本発明には好ましくないことがある。

【0020】本発明に好適に用いられる炭素材料は、上記の表面構造を満たすものであれば、特に限定されるものではない。例示するならば、いわゆる導電性グレードのカーボンブラック、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー等を挙げることができる。

【0021】本発明に好適に使用される大環状化合物は、N4-キレート構造が好ましい。遷移金属の大環状化合物錯体と貴金属との共存による触媒活性の向上幅は、適用される遷移金属の大環状化合物錯体の単独の触媒活性の高さに依存し、即ち、大環状化合物錯体の触媒活性が高いほど、貴金属との共存による触媒活性の増幅効果が大きい。そして、N4-キレート構造が他のキレート構造に比較して触媒活性が高く、本発明に好適に使用することができることが判った。N4-キレート構造の中でも、特にテトラフェニルポルフィリン、テトラメトキシフェニルポルフィリン等のポルフィリンの誘導体、フタロシアニン誘導体、テトラアザアンヌレン類が、触媒活性の高さから好ましい。

【0022】また、遷移金属元素の種類によっても触媒活性は変化する。本発明者が鋭意検討した結果、大環状化合物の種類に依存せず高い活性を示すのが、Co及びFeであり、本発明に好適に使用することができる。

【0023】本発明に用いる貴金属は、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金、及び、これらを主成分とする合金を指す。触媒活性の高さから、本発明では、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金、及び、これらを主成分とする合金の適用が好ましい。白金及び白金を主成分とした合金の適用が、更に好ましい。他の貴金属は、白金に比較して触媒活性が低く、遷移金属の大環状化合物錯体との共存による触媒活性向上は認められるが、その改善幅は小さい。

【0024】本発明の貴金属の担持量は、5質量%以下が好ましい。5質量%を越えて担持すると、貴金属単独の触媒作用が相対的に強くなり、遷移金属の大環状化合物錯体との共存による触媒活性の増加幅が小さくなってしまふ。更に、触媒のコストという観点も考慮すると、貴金属の担持量は4質量%以下がより一層好ましい。また、触媒としての機能を発現するため、貴金属の担持量は、0.1質量%以上が好ましく、さらに好ましくは0.5質量%以上である。

【0025】遷移金属の大環状化合物錯体の担持量は遷移金属の担持量として2質量%以下が好ましく、更に好ましくは1質量%以下である。2質量%を超えて担持すると、遷移金属の大環状化合物錯体の触媒作用が相対的に強くなり、貴金属との共存による触媒活性の増加幅が小さくなってしまふ。また、触媒としての機能を発現するため、遷移金属の担持量は、0.01質量%以上が好ましく、さらに好ましくは0.05質量%以上である。

【0026】本発明において規定する触媒の触媒活性の本質は、炭素材料の表面と遷移金属の大環状化合物錯体との π 電子を通じた相互作用と推察される。そこで、この π 電子相互作用をより強くすることを狙って、触媒の調整方法を鋭意検討した結果、炭素粉末の表面に遷移金属の大環状化合物錯体と貴金属とを担持させた後に、非酸化性雰囲気中で700℃～1100℃の温度で熱処理することにより、高活性な触媒を調製し得ることを見出した。ここで、酸化性雰囲気中で処理すると、炭素担体と大環状化合物の酸化消耗が発生し、触媒活性を消失することになる。また、700℃未満の温度での熱処理では、炭素担体と大環状化合物との π 電子相互作用が充分でなく、触媒活性が発現しない。他方、1100℃を超える温度での熱処理は、大環状化合物の熱的分解を生じするために、触媒活性を消失することになる。

【0027】本発明の触媒は、高分子固体電解質型燃料電池の電極触媒層を形成する通常の方法、例示するならば、触媒と高分子固体電解質溶液とのスラリーを調製し、それをカーボンペーパーに塗布する方法等に適用することが可能であり、特に、触媒層の形成方法に制限はない。

【0028】

【実施例】以下に、本発明にて規定する触媒に関して、具体的に説明する。

【0029】(炭素材料担体) 触媒用の炭素材料担体には、市販のカーボンブラックを用いた。造粒されている場合には、予め乳鉢にて粉碎したものを以下の触媒調製に供した。実施例、比較例に用いたカーボンブラックは、ケッチェンブラックEC(ライオン(株)社製、ECと略す)、ケッチェンブラックEC600JD(ライオン(株)社製、EC600JDと略す)、プリンテックスXE2(デグサジャパン(株)社製、XE2と略す)、カラーブラックFW200(デグサジャパン(株)社製、FW200と略す)、バルカンXC72R(キャボット(株)、XC72Rと略す)、並びに、米国ElectroChem社製のEC20PTC(XC72に白金20質量%担持したもの)である。これらのカーボンブラックのBET比表面積、SBET-SCTABを表1にまとめて示す。

【0030】(触媒調製法) 所定の質量%になるように、塩化白金酸6水和物(和光純薬(株)製)を計量し、水で適量に希釈した水溶液に、担体として用いる

カーボンブラックを加えて、十分攪拌した後、超音波発生器にて分散を進行させた。分散液をエバポレーターで乾燥固化させた前駆体を、水素/アルゴン混合ガスを流通させた電気炉(水素ガスの比率:10～50体積%)で300℃に加熱し、塩化白金酸の還元処理を行った。

【0031】所定の質量%になるように、遷移金属の大環状化合物錯体(市販の試薬)を計量し、N,N'-ジメチルフォルムアミド(試薬特級グレード)、又は、ピリジン(試薬特級グレード)を適量加えた溶液に、上述の白金を担持したカーボンブラック(Pt-C)を加えて十分に攪拌し、さらに超音波発生器を用いて分散を進行させた。分散液を70℃のオイルバスにて保温しながら、8時間以上還流(アルゴンにフロー下)した後、分散液の5倍量以上の蒸留水に攪拌しながら注ぎ込み、大環状化合物のPt-C上への定着を行った。その後、減圧濾過により触媒を分離採取し、再度、60℃程度の温度の蒸留水で洗浄し、減圧濾過により触媒を採取し、100℃で真空乾燥した。

【0032】なお、実施例、比較例に用いた大環状化合物は、フタロシアニン(Pcと略す)、5,10,15,20-テトラフェニル-21H,23H-ポルフィリン(TPPと略す)、5,10,15,20-テトラキス(4-メトキシフェニル)-21H,23H-ポルフィリン(TMPPと略す)である。さらに、アルゴンガス雰囲気中、所定の温度で1時間処理して、評価用の触媒とした。

【0033】なお、遷移金属の大環状化合物錯体のみを担持した触媒の調製は、前述の白金担持プロセスを除いて、遷移金属の大環状化合物錯体の担持プロセスのみに従い、他方、白金のみを担持した触媒の調製は、遷移金属の大環状化合物錯体の担持プロセスを除いて、白金担持プロセスのみに従って触媒を調製した。

【0034】(触媒活性の評価法)

評価用サンプルの調製

触媒を予め乳鉢で粉碎した触媒粉末15mgと高分子固体電解質溶液(米国ElectroChem社のECNS-05;ナフィオン5質量%溶液)300mgとエタノール300mgとをサンプル瓶に入れ、攪拌子を用い15分間スターラーで攪拌し、十分に混練されたスラリーを調製した。

【0035】試験極の調製

回転リングディスク電極のディスク電極上に、上記のスラリーを塗布・乾燥して試験極とした。ディスク電極は、グラッシーカーボンで製造された直径6mmの円柱で、その底面にサンプルを塗布する。塗布量は0.03mgとなるように調整した。また、リング電極は、内径7.3mm、外径9.3mmの白金製の円筒であり、回転リングディスク電極は、ディスク電極とリング電極とが同心に位置し、ディスク電極とリング電極の間、並びにリング電極の外側をテフロン(登録商標)樹脂で絶縁

した構造になっている。

【0036】評価方法

(有)日厚計測の回転リングディスク評価装置(RRDE-1)を用いて、触媒の電気化学的な活性評価を行った。電気化学的な評価には、ソーラートロン社SI1287を2台用いて、リング電極とディスク電極を独立に制御して、バイポーラー測定を行った。電解液には0.1Nの硫酸水溶液を用い、基準極にSCE電極、対極にPt板を用いるセル構成とした。評価条件は以下の通りである。酸素ガスをバブリングさせ、酸素が飽和した電解液状態で、2500rpmで回転した電極のディスク電極の電位を1.0V(SCE基準)から-0.2V(SCE基準)まで10mV/secの速度で掃引させ、その際、リング電極の電位を1.1V(SCE基準)に保持して、ディスク電極、リング電極に流れる電流の経時変化を測定し、ディスク電極の電位に対するディスク電流、リング電流のプロットを得た。

【0037】過電圧評価法

上記ディスク電位とディスク電流のプロットから、飽和電流値の半分の電流値のときの電位($E_{1/2}$)を読み取った。米国ElectroChem社製触媒のEC20PTC(カーボンブラック上に20質量%の白金を担持させた触媒)の $E_{1/2}^0$ を基準として、実施例、比較例の各触媒の

$$\Delta E_{1/2} = E_{1/2}^0 - E_{1/2}$$

を評価した。すなわち、 $\Delta E_{1/2}$ が大きいほど過電圧が大きく、触媒活性が低い。 $\Delta E_{1/2} = 0$ (mV)でEC20PTCと同等の過電圧で、マイナスならばEC20PTCよりも過電圧が小さく、触媒活性が高いことに

【0038】4電子反応率の評価法

リング電流とディスク電流のディスク電位に対するプロットから、下式に基づいて、4電子反応率 η を計算し

た。

$$\text{【0039】 } \eta (\%) = [I_d - (I_r/n)] / [I_d + (I_r/n)]$$

ここで、 I_d はディスク電流、 I_r はリング電流を表し、 n はリング電極によるディスク反応生成物の捕捉率を表す。

【0040】捕捉率の実験的な測定法は、藤嶋昭、等、電気化学測定法(下)、技報堂出版(1991)に従って評価した結果、実施例に用いた電極においては $n = 0.36$ であった。

【0041】また、ディスク電位に応じて η は変化する(電位が卑なほど η は小さくなる)が、触媒による η の差が明確になるように、本評価においてはディスク電位が0V(SCE基準)のときの η を採用した。

【0042】表1に、(a)担体物性として、BET表面積、CTAB表面積、(b)触媒組成として、大環状化合物種、遷移金属種とその担持量、白金担持量、(c)触媒調製条件として、触媒担持後の熱処理温度、(d)触媒活性の指標として、EC20PTCに対する過電圧差 $\Delta E_{1/2}$ と4電子反応率 η 、をまとめて示した。

【0043】これらの実施例、比較例の結果から、本発明にて規定している担体の表面構造(BET比表面積とSBET-CTAB)の触媒活性への効果は、明確である。また、遷移金属の大環状化合物錯体の担持量、貴金属(白金)の担持量に関しても、本発明の規定が効果的であることが認められる。更に、触媒の調整法として、触媒担持後の熱処理温度の効果が明確に認められ、本発明において規定する温度範囲での熱処理により、明確な触媒活性の向上が認められる。

【0044】

【表1】

表1

| No. | 担体 | BET表面積 (m^2/g) | SBET-SCVAB (m^2/g) | 大環状化 合物 | 遷移金属 種 | 担持量(遷移 金属質量%) | 白金担持量 (質量%) | 熱処理温度 ($^{\circ}C$) | $\Delta E(mV)$ | $\eta(\%)$ |
|-------|---------|-----------------------|---------------------------|------------|-----------|------------------|----------------|--------------------------|----------------|------------|
| 実施例1 | EC | 796 | 387 | Fe | Hn | 1.00% | 3% | 900 $^{\circ}C$ | 85 | 93 |
| 実施例2 | EC | 796 | 387 | Fe | Fe | 1.00% | 3% | 900 $^{\circ}C$ | 53 | 96 |
| 実施例3 | EC | 796 | 387 | Fe | Co | 1.00% | 3% | 800 $^{\circ}C$ | 56 | 98 |
| 実施例4 | EC | 796 | 387 | Fe | Ni | 1.00% | 3% | 900 $^{\circ}C$ | 78 | 94 |
| 実施例5 | EC | 796 | 387 | Fe | Cu | 1.00% | 3% | 900 $^{\circ}C$ | 86 | 95 |
| 比較例1 | XC72R | 227 | 86 | | 担持なし | | 20% | なし | 0(基準) | 98 |
| 比較例2 | EC | 796 | 387 | Fe | Fe | 1.00% | なし | 300 $^{\circ}C$ | 223 | 65 |
| 比較例3 | EC | 796 | 387 | Fe | Fe | 1.00% | なし | 500 $^{\circ}C$ | 188 | 82 |
| 比較例4 | EC | 796 | 387 | Fe | Fe | 1.00% | なし | 700 $^{\circ}C$ | 159 | 76 |
| 比較例5 | EC | 796 | 387 | Fe | Fe | 1.00% | なし | 900 $^{\circ}C$ | 193 | 62 |
| 比較例6 | EC | 796 | 387 | | 担持なし | | 3% | なし | 231 | 97 |
| 比較例7 | EC | 796 | 387 | | 担持なし | | 5% | なし | 195 | 98 |
| 実施例6 | XE2 | 950 | 302 | TPP | Hn | 0.60% | 3% | 850 $^{\circ}C$ | 78 | 96 |
| 実施例7 | XE2 | 950 | 302 | TPP | Fe | 0.60% | 3% | 850 $^{\circ}C$ | 48 | 97 |
| 実施例8 | XE2 | 950 | 302 | TPP | Co | 0.60% | 3% | 850 $^{\circ}C$ | 26 | 98 |
| 実施例9 | XE2 | 950 | 302 | TPP | Ni | 0.60% | 3% | 850 $^{\circ}C$ | 72 | 93 |
| 実施例10 | XE2 | 950 | 302 | TPP | Cu | 0.60% | 3% | 850 $^{\circ}C$ | 69 | 94 |
| 比較例8 | XE2 | 950 | 302 | TPP | Hn | 1.00% | なし | 500 $^{\circ}C$ | 198 | 37 |
| 比較例9 | XE2 | 950 | 302 | TPP | Fe | 1.00% | なし | 500 $^{\circ}C$ | 188 | 61 |
| 比較例10 | XE2 | 950 | 302 | TPP | Co | 1.00% | なし | 500 $^{\circ}C$ | 159 | 74 |
| 比較例11 | XE2 | 950 | 302 | TPP | Ni | 1.00% | なし | 500 $^{\circ}C$ | 235 | 58 |
| 比較例12 | XE2 | 950 | 302 | TPP | Cu | 1.00% | なし | 500 $^{\circ}C$ | 298 | 43 |
| 比較例13 | XE2 | 950 | 302 | | 担持なし | | 3% | なし | 205 | 96 |
| 比較例14 | XE2 | 950 | 302 | | 担持なし | | 5% | なし | 183 | 97 |
| 実施例11 | EC600JD | 1370 | 435 | THPP | Co | 0.60% | 2% | 700 $^{\circ}C$ | 60 | 92 |
| 実施例12 | EC600JD | 1370 | 435 | THPP | Co | 0.60% | 2% | 800 $^{\circ}C$ | 22 | 98 |
| 実施例13 | EC600JD | 1370 | 435 | THPP | Co | 0.60% | 2% | 950 $^{\circ}C$ | 23 | 98 |
| 実施例14 | EC600JD | 1370 | 435 | THPP | Co | 0.60% | 2% | 1100 $^{\circ}C$ | 35 | 96 |
| 比較例15 | EC600JD | 1370 | 435 | THPP | Co | 0.60% | なし | 500 $^{\circ}C$ | 127 | 87 |
| 比較例16 | EC600JD | 1370 | 435 | | 担持なし | | 2% | なし | 329 | 97 |
| 比較例17 | XC72R | 227 | 86 | TPP | Co | 0.60% | 3% | 900 $^{\circ}C$ | 166 | 53 |
| 比較例18 | XC72R | 227 | 86 | TPP | Co | 0.60% | なし | 500 $^{\circ}C$ | 315 | 40 |
| 比較例19 | XC72R | 227 | 86 | | 担持なし | | 3% | なし | 233 | 97 |
| 比較例20 | FW200 | 460 | 113 | TPP | Co | 0.60% | 3% | 800 $^{\circ}C$ | 145 | 61 |
| 比較例21 | FW200 | 460 | 113 | TPP | Co | 0.60% | なし | 500 $^{\circ}C$ | 284 | 55 |
| 比較例22 | FW200 | 460 | 113 | | 担持なし | | 3% | なし | 302 | 97 |

【0045】

【発明の効果】以上のように、本発明にて規定するところの遷移金属の大環状化合物錯体と貴金属を、500 m^2/g 以上の比表面積を有する炭素材料に複合担持した触媒は、その貴金属担持量が、現状標準的に用いられて

いる白金20質量%担持の触媒に対比して、約1/7であるにもかかわらず、過電圧、4電子反応率において、ほぼ同等の触媒活性を発現しており、触媒のコスト低減と触媒活性の両立をもたらしているものである。

フロントページの続き

Fターム(参考) 5H018 AA06 AS03 BB01 BB06 BB08
BB12 BB17 DD06 EE03 EE05
EE08 EE11 EE16 EE17 HH02
HH05 HH08
5H026 AA06 BB01 EE05 EE11 EE17
HH02 HH05 HH08